

热酸结合改性高岭石及流化催化裂化催化剂载体性能

金俊良¹, 吕国诚¹, 冯 杰³, 饶文秀¹, 包建国⁴, 刘 昊², 廖立兵¹

(1. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083;
3. 中国高岭土有限公司, 江苏 苏州 215151; 4. 湖南长岭石化科技开发有限公司, 湖南 岳阳 414012)

摘 要: 以热酸结合改性高岭石为载体材料制备流化催化裂化(FCC)催化剂, 研究改性对 FCC 催化剂催化性能的影响。结果表明: 经热酸改性后, 高岭石产生了微弱的 B 酸位和 L 酸位, 比表面积由 21.4 m²/g 增至 44.6 m²/g。与高岭石基 FCC 催化剂相比, 改性高岭石基 FCC 催化剂性能大幅提升, 转化率提高 1.97 个百分点, 重油率降低 1.62 个百分点, 总液收增加 1.54 个百分点。

关键词: 高岭石; 流化催化裂化; 催化剂; 酸改性; 热改性; 催化性能
中图分类号: T013 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0226-10
网络出版时间: 2021-12-03



Thermal Acid Modification of Kaolinite and Performance of Fluidized Catalytic Cracking Catalyst Support

JIN Junliang¹, LV Guocheng¹, FENG Jie³, RAO Wenxiu¹, BAO Jianguo⁴, LIU Hao², LIAO Libing¹

(1. School of Materials Science and Engineering, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;
2. School of Science, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;
3. China Kaolin Co., Ltd, Suzhou 215151, Jiangsu, China;
4. Hunan Changling Petrochemical Technology Development CO., Ltd, Yueyang 414012, Hunan, China)

Abstract: Fluidized catalytic cracking (FCC) catalyst was prepared by a hot acid combined with modified kaolinite as a support material to further explore the influence of modification on the catalytic performance of FCC catalyst. After modification by hot acid binding, kaolinite produces weak B-acid and L-acid sites, and its specific surface area increases from 21.4 m²/g to 44.6 m²/g. Compared with the kaolinite-based FCC catalyst, the performance of the modified kaolinite-based FCC catalyst is significantly improved. The catalytic oil conversion is increased by 1.97%, the heavy oil yield is decreased by 1.62%, and the total liquid yield is increased by 1.54%.

Keywords: kaolinite; fluidized catalytic cracking; catalyst; acid modified; thermal modification; catalytic activity

随着石油产品消费需求的增长, 炼油工业在我国国民经济中占有很大比重。最重要的一环是流化催化裂化(FCC)。FCC 催化剂是目前国内炼油设备上消耗最多的一类催化剂。我国劣质汽油所占比例较大, 无法满足当前国内对轻质汽油的需求^[1-2]。提高 FCC 催化剂的催化性能成为当前炼油产业急需解决的问题^[3-4]。

FCC 催化剂的载体材料对催化性能具有重要影响。天然黏土矿物具有在酸性环境中较强的胶凝活性、较大的比表面积等优点^[5-6], 是制备 FCC 催化剂载体的重要材料^[7]。高岭石便是具有上述特性的典型黏土矿物, 以高岭石为载体材料的 FCC 催化剂已成为中外炼油产业的主要原料^[8-9]。因此, 提升高岭石作为 FCC 催化剂的载体的应用性能, 对高性能

收稿日期: 2021-06-18。 修订日期: 2021-07-21。

基金项目: 国家重点研发项目课题(2017YFB0310704)。

第一作者: 金俊良(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 吕国诚(1981—), 男, 博士, 教授。

廖立兵(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-06-18. Revised date: 2021-07-21.

First author: JIN Junliang(1996—), male, Master candidate.

E-mail: 18353253551@163.com

Correspondent author: LV Guocheng (1981—) male, Ph. D., Professor.

LIAO Libing (1963—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: guochenglv@cugb.edu.cn (LV Guocheng);

libiao@cugb.edu.cn (LIAO Libing)

FCC 催化剂的研发具有重要促进作用。

高岭石的比表面积、孔体积等性能经酸处理后得以明显提升, 其表面可产生 Lewis 酸(L 酸)及 Bronsted 酸(B 酸)酸位, 可为重油的预裂解提供反应场所与活性位点^[10-11]。学术界已有众多研究者探究了酸改性对高岭石结构和性能的影响。杨柏川等^[12]采用 3 种不同的无机酸(硫酸、硝酸和盐酸溶液)对高岭石进行改性, 有效提高了高岭石的比表面积与孔隙率, 其中硫酸改性效果最佳。此外, 酸改性高岭石还会产生大量孔结构, 为石油的预裂解提供合适的反应场所^[13-14]。虽然酸改性可在一定程度上提升高岭石作为 FCC 催化剂载体的性能, 但高岭石晶体结构中的 Al 原子的六配位状态, 导致其酸反应活性较低^[15-18]。Volzone 等^[19]分析酸改性高岭石的晶体结构, 发现其仍保持着基本完整的高岭石晶体结构, 证明高岭石对酸溶液具有反应惰性。研究表明, 高岭石经热改性, 羟基会脱出使 Al 原子配位转变为不饱和的四配位或五配位状态, 使其暴露产生大量与酸反应的场所, 进而对酸的反应活性显著提升^[20]。Timofeeva 等^[21]对比了热处理与盐酸酸化协同改性高岭石与单独的盐酸溶液改性高岭石的改性效果, 分析发现热酸协同改性高岭石的微孔体积与比表面积均高于单独酸处理高岭石的微孔体积与比表面积, 证明了对高岭石热改性可以提升其对酸的反应活性。

本研究采用热酸结合改性的方法, 探究改性高岭石在晶体结构、化学成分、比表面积、孔径与表面酸性等物化性能的变化, 并进一步揭示其对改性高岭石基 FCC 催化剂催化性能的影响。

1 实验

1.1 材料

以中国高岭土有限公司的红 S1 型产品为原料。高岭石的物相组成见图 1, 除高岭石的衍射峰(JCPDS 75-1593)外还存在一些杂峰, 其与石英(JCPDS 05-0490)和明矾石(JCPDS 04-0865)的衍射峰相吻合, 说明高岭石原样中可能含有石英与明矾石。高岭石的化学组成见表 1, 表明高岭石原样中除了 Al、Si、O 等高岭石主要元素外, K、S 等属于明矾石的杂质元素, 此外, Fe、Ca、Mg、Ti 等杂质元素应属黏土矿物的类质同象替代。高岭石的形貌见图 2, 高岭石由大小不一的片状组成, 形貌不是理想的六方片状结构, 其片状结构边缘不敏锐。高岭石的热稳定性见图 3。由图 3 可见, 高岭石质

量损失显著的起始温度为 400 ℃, 延续至 700 ℃结束, 说明高岭石在 400~700 ℃脱羟基转变为偏高岭石, 总质量损失为 12.2%。高岭石在 500 ℃时质量损失曲线变化最为剧烈, 因此选定 500 ℃为高岭石热改性的温度。采用北京化工厂生产的分析纯浓硫酸, 质量分数为 98%, 含有微量的均烧残渣、氯化物、硝酸盐等杂质。

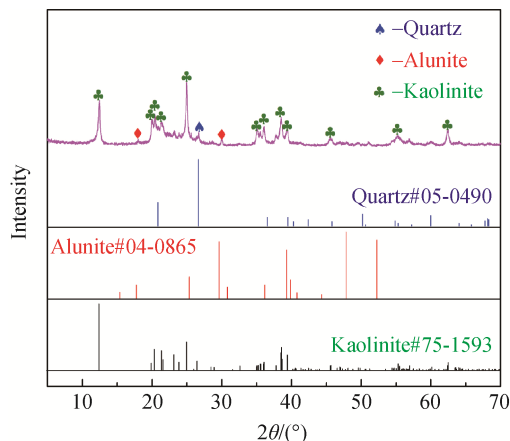


图 1 高岭石的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of kaolinite

表 1 高岭石原样的化学成分分析

Table 1 Analysis of chemical constituents of kaolinite

							w/%
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃
51.95	43.21	0.52	0.10	0.06	0.65	0.15	1.00

w is mass fraction.

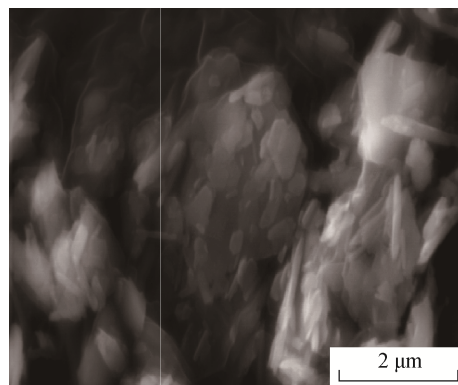


图 2 高岭石的 SEM 照片

Fig 2 SEM image of kaolinite

1.2 样品制备

1.2.1 热改性高岭石 称量 3 g 高岭石于磁舟中, 放入升温速率为 5 ℃/min 的马弗炉中煅烧, 将高岭石在 500 ℃分别煅烧 1、3、5、7 h, 制备热改性高岭石样品(见表 2); 将高岭石在 400 ℃、450 ℃分别煅烧 1 h, 制备热改性高岭石样品(见表 2)。

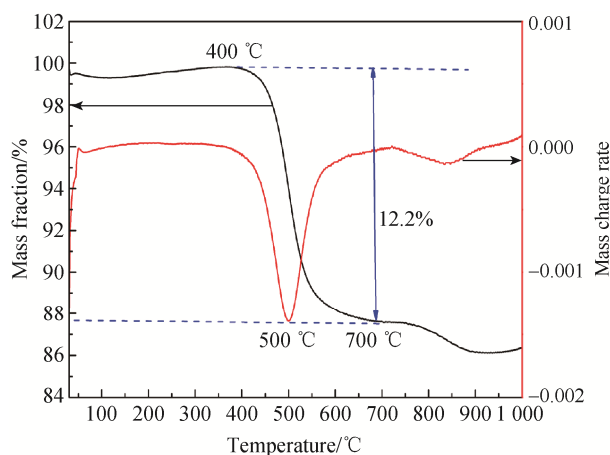


图3 高岭石的热重分析

Fig. 3 Thermogravimetric analysis of kaolinite

表2 热酸结合改性高岭石制备

Table 2 Preparation of kaolinite modified by heat treated

Sample	Calcining temperature/°C	Calcining time/h
K1	400	1
K2	450	1
K3	500	1
K4	500	3
K5	500	5
K6	500	7

1.2.2 热酸结合改性高岭石 配置 0.25 mol/L 的硫酸溶液于 500 mL 容量瓶中, 分别称取 0.5 g K1~K6, 与 0.25 mol/L、50 mL 的硫酸溶液均匀混合后, 在 90 °C 于水热烘箱中反应 8 h。将热酸结合改性高岭石用蒸馏水离心清洗至 pH 值为 7, 在 60 °C 烘干, 得到热酸结合改性的高岭石样品 Ka1~Ka6。

1.2.3 FCC 催化剂高岭石载体 为了研究实际生产过程中改性对高岭石性能的影响, 将改性过程中高岭石与硫酸的质量等比例放大, 并以此为载体制备 FCC 催化剂。称取 4 份 510 g 的高岭石, 分别在马弗炉中以 400 °C 煅烧 1、2 h 和 450 °C 煅烧 1、2 h。将热改性高岭石进行化浆处理, 称 4 kg 水分别倒入 510 g 煅烧高岭石中, 在转速为 2 000 Pa/s 的高速搅拌机中搅拌 1 h。将 4 份高岭石矿浆分别倒入反应釜中, 依次加入 40 kg 水、1.27 kg 浓硫酸。再用 6.31 kg 的水对盛放浓硫酸和高岭石矿浆的烧杯进行清洗, 将清洗完的矿浆和酸一起加入反应釜中, 将反应釜加热启动, 90 °C 反应 8 h。将酸浆用水清洗数次。将清洗后的矿浆进行抽滤、烘干, 得到热酸结合改性的高岭石样品, 依次为 KL1~KL4。

1.2.4 FCC 催化剂 将分子筛溶于水中, 于反应器中先后加入拟薄水铝石、铝溶胶、中试高岭石载

体(质量比为 35: 20: 10: 35), 分别搅拌 10、20、40 min, 混合均匀后滴加质量分数为 20% 的盐酸溶液酸化处理, 至胶体的 pH 值为 3.0 左右。成胶完成后, 喷雾干燥成微球催化剂。

1.3 样品表征

1.3.1 表征方法 使用 X 射线衍射仪(XRD, 德国布鲁克 AXS 公司, D8 Advance 型)分析样品物相组成, Cu 靶, K_{α} 射线, 步长 0.02°, 扫描范围: 5°~70°。使用 Fourier 红外光谱(FTIR, 铂金埃尔默企业管理有限公司, Spectrum One 型)分析样品表面酸性的种类和强度, 扫描范围为 1 400~1 600 cm^{-1} , 扫描速率为 64 kHz。使用场发射扫描电子显微镜(FESEM, 捷克 TENS CAN LIMITED 公司, MIRA3 XUM 型)分析样品表面形貌特征, 将样品分散在导电胶并进行喷金处理后使用 FESEM 测试, 加速电压为 10 kV。使用 X 射线荧光光谱仪(XRF, 岛津公司, XRF-1800 型)分析样品的化学成分组成, 将待测粉末样品压制成型装入样品盒中进行 XRF 测试。使用比表面积与孔分布分析仪(BET, 美国康塔, Autosorb IQ 型)分析样品的比表面积及孔径大小。以热酸结合改性高岭石为载体制备 FCC 催化剂, 将其在 800 °C、100% 水蒸汽条件下老化 17 h 后, 在固定流化床装置上评价其裂化反应性能。

1.3.2 酸性点位的评价 将改性高岭石在真空状态下吸附吡啶, 通过 FTIR 分析酸改性高岭石表面酸性的种类和强度^[22–24], 探究酸改性对高岭石酸位种类、强度的影响。

2 结果与讨论

2.1 煅烧时间对热酸结合改性的影响

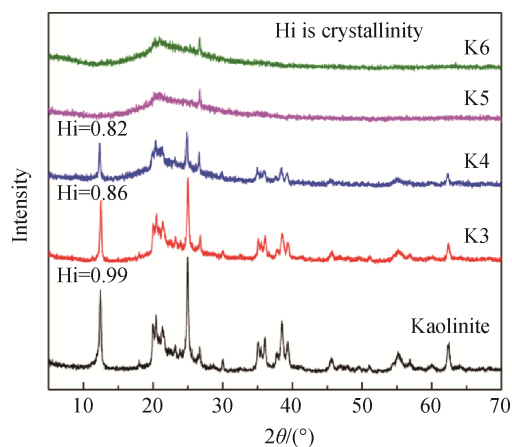
2.1.1 煅烧时间对晶体结构的影响 将热改性高岭石和热酸结合改性高岭石进行 X 射线衍射分析, 研究在 500 °C 煅烧时不同保温时间对高岭石晶体结构的影响。由于无法直接从 XRD 谱中得出高岭石的改性程度, 因此, 采用评价高岭石晶体有序度的 Hinckley 结晶度指数(Hi)^[25]。Hi 指数越低, 晶体的结晶度越差。

图 4a 为不同保温时间下热改性高岭石的 XRD 谱。当煅烧时间小于 3 h 时, 随着煅烧时间的延长, 热改性高岭石的衍射峰强度逐渐降低, 这是因为高岭石晶体结构部分脱羟, 逐渐向非晶相的偏高岭石转变。K5、K6 中高岭石的特征衍射峰已完全消失, 说明高岭石晶体结构的长程有序已被破坏, 基本转化为偏高岭石。对比图 4a, 热改性高岭石酸改性前

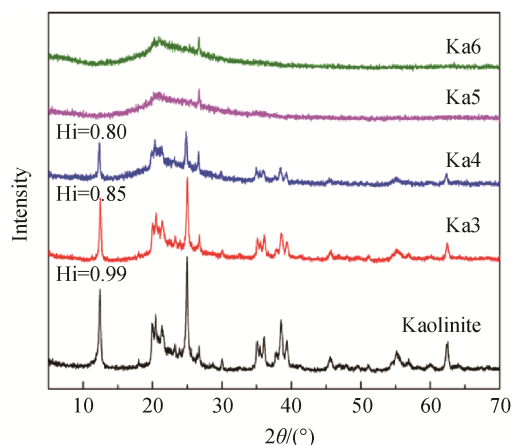
后无明显变化, 无法区分酸改性对热改性高岭石晶体结构的影响。为了解决这一问题, 引入结晶度 H_i 指数来评价高岭石改性前后结晶度的变化, 研究改

性对高岭石晶体结构的影响。当高岭石的煅烧时间小于 3 h 时, H_i 指数随着保温时间的延长而逐渐降低, 由 0.99 降到 0.82。进一步证明在热改性下高岭石逐渐转变为偏高岭石, 导致其结晶度降低。当煅烧时间进一步延长至 5 h 时, 高岭石基本转化为偏高岭石, 因高岭石特征衍射峰消失而无法计算 H_i 指数。酸热结合改性高岭石的 H_i 指数较热改性高岭石有所下降, 但变化不大, 说明酸改性在一定程度上破坏了高岭石的晶体结构。图 4c 为 K5 的 XRD 谱, 其在 2θ 为 28° 时有较强的衍射峰, 与石英的标准卡片(JCPDS NO.46-1045)相吻合, 说明高岭石中含有与酸反应惰性的石英相。

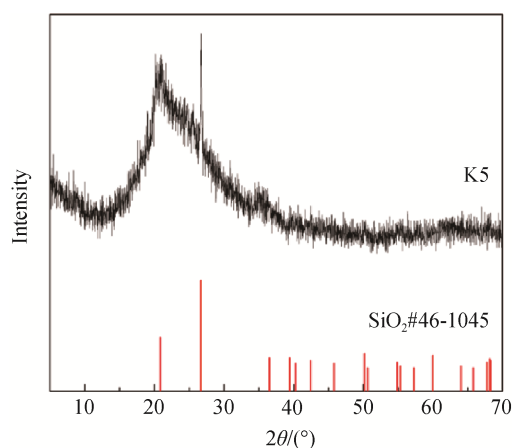
2.1.2 煅烧时间对表面酸性的影响 图 5 为高岭石与改性高岭石的红外光谱。由图 5a 可见, 高岭石原样及 K3、K4、K5、K6 样品在红外光谱图上皆没



(a) Thermally modified kaolinite under different holding time



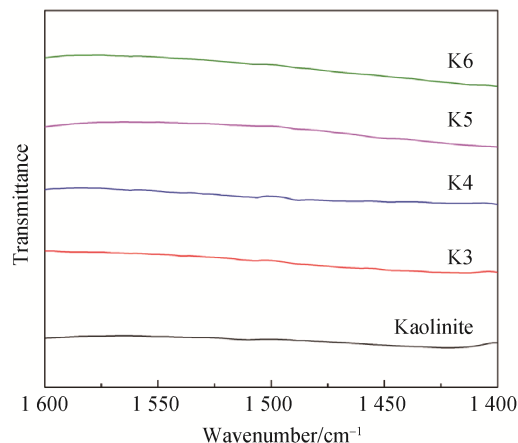
(b) Hot acid-bonded kaolinite



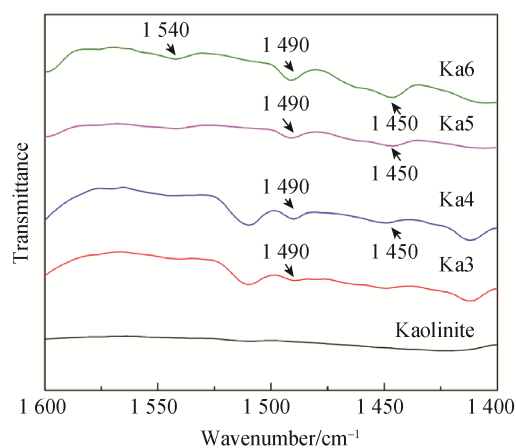
(c) Phase analysis of calcined kaolinite

图 4 不同保温时间下, 热改性高岭石、热酸结合改性高岭石及煅烧高岭石的 XRD 谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of thermally modified kaolinite under different holding time, hot acid-bonded kaolinite and calcined kaolinite



(a) Thermally modified kaolinite under different holding time



(b) Kaolinite modified by hot acid

图 5 不同保温时间下热改性高岭石的红外光谱图及热酸结合改性高岭石的红外光谱

Fig 5 Infrared spectra of thermally modified kaolinite under different holding time and infrared analysis of kaolinite modified by hot acid

有产生 $1\,540$ 、 $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,490\text{ cm}^{-1}$ 处的伸缩振动峰, 说明热改性对高岭石表面酸性的种类和强度未见明显影响。图 5b 为高岭石与热酸结合改性高岭石的红外光谱图。结合图 5a 分析可知, 经酸改性之后, Ka6 样品产生了微弱的 B 酸和 L 酸的伸缩振动峰, Ka4 和 Ka5 均产生了微弱的 L 酸的伸缩振动峰。Ka3、Ka4、Ka5 和 Ka6 样品均在 $1\,490\text{ cm}^{-1}$ 处产生了弱 B 酸和 L 酸总和的伸缩振动峰。说明在该条件下的热酸结合改性对高岭石表面酸性具有较明显的影响, 且延长煅烧时间可以增加其酸性点位的种类和提升其强度。

2.1.3 煅烧时间对化学成分的影响 表 3 为热改性高岭石中 Al_2O_3 和 SiO_2 含量的变化情况。由表 3 可知 K3、K4、K5 和 K6 样品中 SiO_2 与 Al_2O_3 的含量均较高岭石原样有所增加, 这是因为高岭石经过高温脱羟所致。表 4 列出了热酸结合改性高岭石的 Al_2O_3 与 SiO_2 含量的变化情况。FCC 催化剂的使用寿命指标要求其载体的热-酸改性高岭石必须达到相应的强度。根据湖南长岭石化科技开发有限公司的实际生产经验, 载体材料中 Al_2O_3 含量大于 30% 时才能具有合适的磨损性能, 对应的 FCC 催化剂才能有较长的使用寿命。由表 4 可知, 只有 Ka3 的

Al_2O_3 含量大于 30%, 其余皆低于 30%, 不适宜作为 FCC 催化剂的载体材料。因此热改性过程中, 1 h 的保温时间为优选的改性条件。

表 3 不同保温时间下热改性高岭石的化学成分分析
Table 3 Chemical composition analysis of thermally modified kaolinite under different holding time

Material	w/%				
	Kaolinite	K3	K4	K5	K6
Al_2O_3	43.21	43.35	44.06	43.31	43.42
SiO_2	51.95	53.16	52.31	53.02	52.69

w is mass fraction.

表 4 不同保温时间下热酸结合改性高岭石的化学成分分析
Table 4 Chemical composition analysis of kaolinite modified by hot acid under different holding time

Material	w/%			
	Ka3	Ka4	Ka5	Ka6
Al_2O_3	31.18	21.13	7.62	8.64
SiO_2	66.90	77.08	90.25	89.26

Ka3—Ka6 are K3—K6 modified with 0.25 mol/L H_2SO_4 .

2.1.4 煅烧时间对改性高岭石形貌的影响 图 6a 为 K3 样品的 SEM 照片, 对比图 2 高岭石原样的形貌可以发现, 高岭石经过热改性依然保持片状结构, 但碎片增多, 说明热改性在一定程度上破坏了高岭石的晶体结构。在此基础上对热改性高岭石进行酸

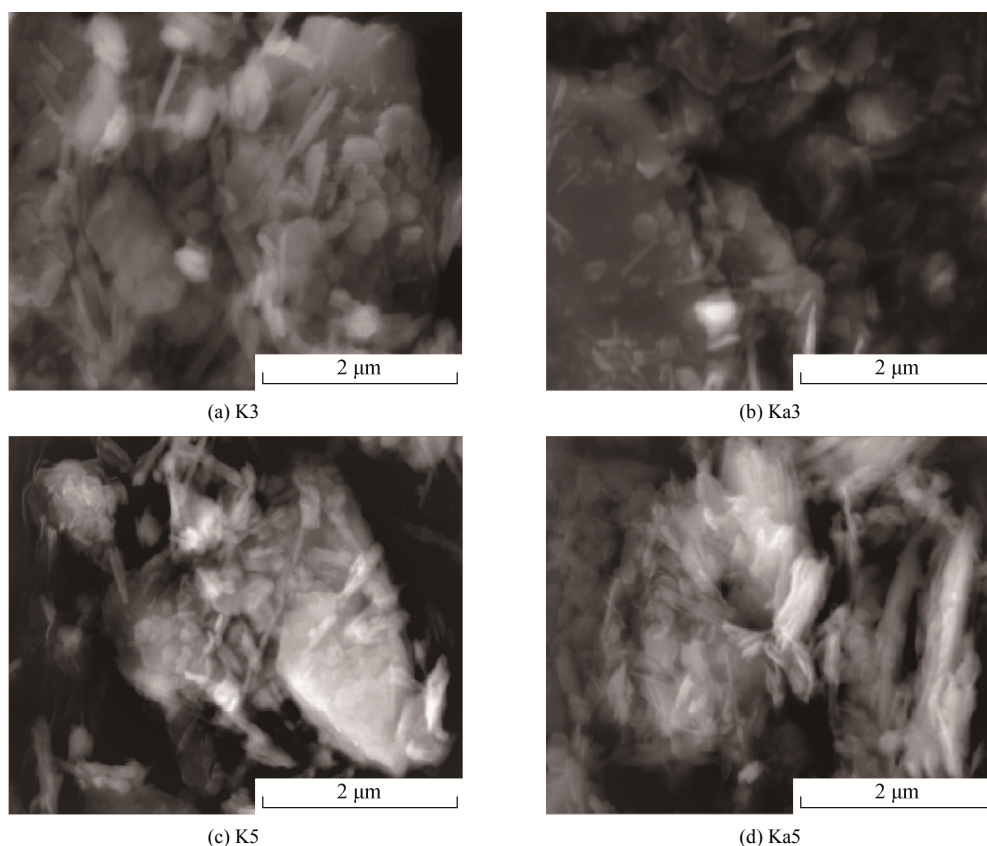


图 6 改性高岭石的 SEM 照片
Fig 6 SEM images of modified kaolinite

改性(图 6b), 在酸溶液的作用下, 高岭石碎片尺寸进一步减小。以上结果说明, 热改性使高岭石破碎, 高岭石碎片更容易与酸溶液反应。图 6c 为 K5 样品的 SEM 照片, 在此条件下, 高岭石基本转化为偏高岭石, 虽然仍维持着片状结构, 但其边缘变得圆滑。图 6d 为 Ka5 的 SEM 照片, 偏高岭石经酸改性后, 呈絮状结构, 说明随着酸浓度的提高, Al 溶出增多, 高岭石结构被进一步破坏。

2.1.5 煅烧时间对比表面积及孔径的影响 表 5 列出了高岭石与热改性高岭石的比表面积及孔径变化。高岭石中孔结构主要存在于片状颗粒以及集合体之间, 随着保温时间的延长, 高岭石晶体结构因为脱羟而坍塌, 因此热改性高岭石的比表面积及孔径均有降低的趋势。表 6 列出了高岭石与热酸结合改性高岭石的比表面积及孔径变化。热酸结合改性高岭石的比表面积随着热改性过程中保温时间的延长呈现先降低后增高的趋势, 而其孔径却大幅减小, 这是热改性过程中保温时间的不同使偏高岭石化程度不同而导致的, 孔容在此过程中并无明显变化。

表 5 不同保温时间下, 热改性高岭石比表面积及孔径

Table 5 Analysis of specific surface area and pore size of thermally modified kaolinite under different holding time

Sample	Specific surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore width/ nm
Kaolinite	21.4	0.10	18.82
K3	15.7	0.07	18.64
K4	20.3	0.09	18.46
K5	15.3	0.09	5.44
K6	14.8	0.09	7.80

表 6 不同保温时间下, 热酸结合改性高岭石比表面积及孔径

Table 6 Analysis of specific surface area and pore size of thermal acid modified kaolinite under different holding time

Sample	Specific surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore width/ nm
Ka3	79.4	0.21	10.75
Ka4	65.7	0.14	8.52
Ka5	318.5	0.28	0.90
Ka6	321.2	0.28	0.86

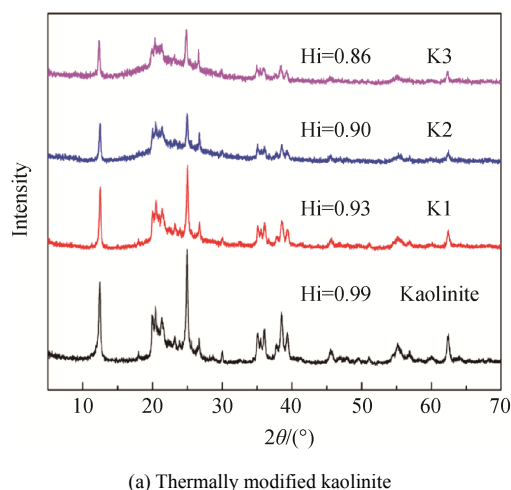
前文已经提到, 高岭石作为载体材料可为 FCC 催化剂提供预裂解的反应场所与活性位点, 因此改性对高岭石的表面酸性点位、比表面积与孔径、孔容等物化性能的变化是提升 FCC 催化剂催化性能的关键。上述研究结果表明, 在热改性过程中延长

保温时间, 可显著提升热酸结合改性高岭石表面酸性的种类与强度, 且比表面积的增大可使催化剂与石油的接触面积增大, 使裂解反应更加充分均匀。然而, 延长热改性的保温时间, 使热酸结合改性高岭石的孔径显著降低, 使大分子链的重油分子难以与孔径中的活性中心反应, 而热酸改性高岭石化学成分中的 Al_2O_3 含量随着保温时间的延长显著降低, 使 FCC 催化剂的使用寿命大大缩短。

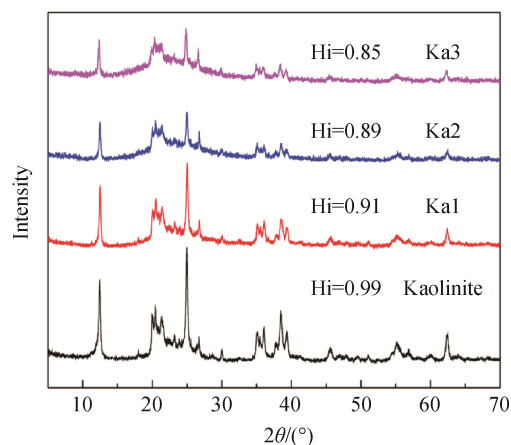
综上, 延长高岭石热改性保温时间可提升其酸反应活性, 反应程度明显提升。但从催化剂载体材料性能与生产成本考虑, 适当降低热改性保温时间是制备高性能催化剂载体材料的关键因素。

2.2 煅烧温度对热酸结合改性的影响

2.2.1 煅烧温度对晶体结构的影响 结合上节研究结果, 将高岭石在 400、450 $^{\circ}\text{C}$ 与 500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 1 h, 并对其酸改性, 探究煅烧温度对改性高岭石物化性能的影响。由图 7a 可见, 热改性高岭石的 X 射线



(a) Thermally modified kaolinite



(b) Hot acid-bonded kaolinite

图 7 不同保温温度下, 热改性高岭石的 XRD 谱和热酸结合改性高岭石的 XRD 谱

Fig 7 XRD patterns of thermally modified kaolinite and hot acid-bonded kaolinite at different holding temperatures

衍射峰强度随着煅烧温度的增高而逐渐降低,但高岭石特征衍射峰未消失,说明其晶体结构基本完整。K1 的 Hi 指数为 0.93, K3 的 Hi 指数降为 0.86(图 7a),说明高岭石经热改性脱羟,其结晶度随着煅烧温度的增高而显著降低。对比图 7a 和图 7b 可见,热酸结合改性高岭石的衍射峰强度没有明显变化,热改性高岭石与热酸结合改性高岭石的 Hi 指数的变化不大,进一步证明了大部分高岭石还保持基本完整的晶体结构,与酸的反应活性并未显著增强。

2.2.2 煅烧温度对表面酸性的影响 图 8 为热酸结合改性高岭石的红外光谱。由图 8 可见,热酸结合改性高岭石均产生了微弱的 L 酸,在 $1\,490\text{ cm}^{-1}$ 处产生了微弱的 B 酸和 L 酸的总和峰,而热改性温度对热酸结合改性高岭石表面酸性的种类与强度未见明显影响。

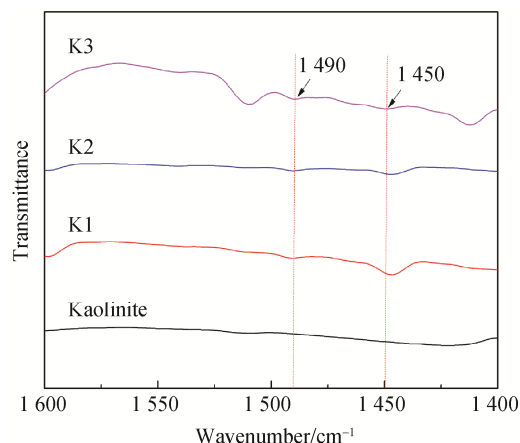


图 8 不同保温温度下热酸结合改性高岭石的红外光谱
Fig 8 Infrared spectra of kaolinite modified by hot acid at different temperature

2.2.3 煅烧温度对化学成分的影响 表 7 为热酸结合改性高岭石中 Al_2O_3 和 SiO_2 含量的变化情况。表 7 中 Al_2O_3 的含量随着煅烧温度的升高而减少,这是因为煅烧温度增高使热改性高岭石的偏高岭石程度增强,对酸的反应活性增强,更容易与酸反应。根据湖南长岭石化科技开发有限公司的生产经验, Al_2O_3 含量下降会使 FCC 催化剂的磨损性能下降,

表 7 不同煅烧温度下,热酸结合改性高岭石的化学成分分析
Table 7 Analysis of chemical constituents of kaolinite modified by hot acid at different calcination temperatures

Material	Kaolinite	Ka1	Ka2	Ka3
Al_2O_3	43.21	41.08	36.24	31.18
SiO_2	51.95	56.26	61.51	66.90

进而对其使用寿命产生影响。因此选取具有更高 Al_2O_3 含量的 Ka1 和 Ka2 样品作为 FCC 催化剂的载体材料。

2.2.4 煅烧温度对比表面积及孔径的影响 表 8 为热酸结合改性高岭石的比表面积及孔径变化情况。热酸结合改性高岭石的比表面积随热改性煅烧温度的增大呈现先显著增大后降低的趋势,孔径逐渐增大,而孔径却较高岭石原样呈现先降低后增大的趋势,这与热改性使高岭石偏高岭石化的程度有关。当热改性温度低于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时,一部分高岭石在偏高岭石化的过程中因脱羟生成一定数量的孔道结构,使其比表面积显著增大。当热改性温度高于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 后,偏高岭石化程度进一步增大,与酸的反应活性也显著增强,与酸溶液反应更为充分,晶体结构坍塌使比表面积降低。

表 8 不同保温温度下,热酸结合改性高岭石比表面积及孔径分析

Table 8 Analysis of specific surface area and pore size of kaolinite modified by hot acid at different temperature

Sample	Specific surface area/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore width/ nm
Kaolinite	21.4	0.10	18.82
Ka1	28.9	0.11	1.40
Ka2	151.7	0.18	0.86
Ka3	79.4	0.21	10.75

分析上述研究结果可知,适当增大热改性温度可显著提升热酸结合改性高岭石的比表面积,其作为载体材料可使 FCC 催化剂与石油在裂解过程中接触均匀,但进一步提升热改性温度虽可使孔径增大,却会导致比表面积降低。此外,热改性温度的增大会使热酸结合改性高岭石中 Al_2O_3 含量显著降低,使 FCC 催化剂的磨损性能下降,进而缩短其使用寿命。

综上,从催化剂载体材料性能与生产成本考虑,采用相对低的热改性温度是制备高性能催化剂载体材料的另一关键因素。

3 热酸结合改性对催化剂催化性能的影响

为了进一步探究实际生产中改性对 FCC 催化剂催化性能的作用,将改性过程高岭石与硫酸的质量等比例放大,探究热酸结合改性高岭石物化性能

的变化。由上述研究可知,采用相对较低的保温时间和保温温度可制备高性能催化剂载体材料。因此,制备 KL1 与 KL3 样品并研究改性对其性能的影响,为了研究保温时间与保温温度对热改性中高岭石化程度的影响,进一步将保温时间延长至 2 h 制备 KL2 与 KL3 制备。选择最优物化性能的热酸结合改性高岭石载体材料,探究改性对高岭石基 FCC 催化剂催化性能的影响。

图 9a 为热酸结合改性高岭石的 XRD 谱,其衍射峰与高岭石特征衍射峰基本一致,说明高岭石晶体结构基本完整,Hi 指数随着煅烧温度的升

高与保温时间的延长而逐渐降低(由大到小分别为:KL1、KL2、KL3、KL4),结晶度变差,且煅烧温度对结晶度的影响较保温时间大。图 9b 为热酸结合改性高岭石的红外光谱。由图 9b 可见,KL2、KL4 的红外光谱均在 $1\,540\text{ cm}^{-1}$ 附近产生伸缩振动峰,产生了微弱的 B 酸位。KL1、KL3 没有产生明显的酸性点位。由上述研究结果可知,保温时间对热改性过程中偏高岭石化程度的影响较保温温度更大,因此,当改变保温时间时,热改性高岭石会获得更强的酸反应活性,更容易与酸溶液反应。

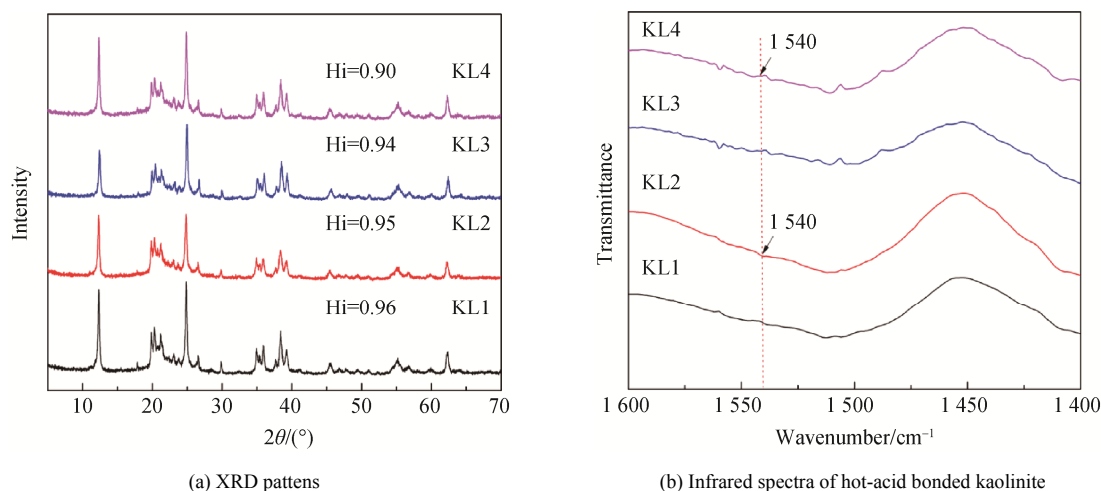


图 9 热酸结合改性高岭石的 XRD 谱和红外光谱

Fig. 9 XRD pattens and infrared spectrogram of hot-acid bonded kaolinite

表 9 列出了热酸结合改性高岭石的比表面积及孔径分析。由于保温时间对偏高岭石化程度的影响较保温温度更大,所以具有较长保温时间的热改性高岭石具有更强的酸反应活性,因此 KL2、KL4 的比表面积均比 KL1、KL3 的有不同程度的增大。此外,由 3.2.4 可知,热酸改性高岭石的孔径变化由热改性后偏高岭石化程度导致。

表 9 热酸结合改性高岭石比表面积及孔径分析

Table 9 Analysis of specific surface area and pore size of kaolinite modified by hot acid

Sample	Specific surface area/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore width/ nm
KL1	31.0	0.15	17.52
KL2	36.8	0.18	18.32
KL3	37.7	0.12	13.29
KL4	44.6	0.17	15.29

综上,为了获得适宜的重油预裂解的反应场所以及一定的催化活性^[26],采用 KL2、KL4 作为催化剂的载体材料,制备 FCC 催化剂,并探究改性对其

催化性能的影响。

表 10 为 FCC 催化剂的化学成分分析。由表 9 可知,高岭石改性前后 Al_2O_3 和 SiO_2 含量未有明显变化,且 Al_2O_3 含量较高,其作为 FCC 催化剂的载体材料可使其获得更高的强度。此外, Na^+ 、 K^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 等杂质离子可中和催化活性中心,影响 FCC 催化剂催化活性。热酸结合改性高岭石中 Fe、Ti 等杂质元素的含量显著降低,而 Na、K 的含量未有明显变化,其作为载体材料对催化活性中心的中和作用将显著降低。

表 10 FCC 催化剂的化学成分分析

Table 10 Chemical composition analysis of FCC catalyst

	w/%									
Catalyst	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	SO_4^{2-}	P_2O_5	Re_2O_3	Cl
Kaolinite	41.84	52.25	0.42	0.14	0.07	0.26	0.26	0.22	3.30	1.15
KL2	41.75	52.52	0.18	0.17	0.07	0.08	0.45	0.18	3.30	1.20
KL4	42.05	52.27	0.17	0.19	0.07	0.09	0.45	0.17	3.41	0.97

表 11 为催化剂的物化性质,催化剂物化性质分

析结果表明：高岭石原样经热酸结合改性后，其制备的催化剂磨损指数均降低，强度变好，制备的 KL2、KL4 基 FCC 催化剂微反应活性(MAT：以标准的轻柴油为原料，用经水蒸汽减活后的分子筛裂化催化剂，在 482 °C 进行反应，计算其柴油质量的总转化率，该柴油总转化率即作为微反活性指数)分别增加 1.1 与 1.8 个单位。表 12 为固定流化床产品分布表。与高岭石基催化剂相比，KL2 基 FCC 催化剂的转化率提高 0.91 个百分点，重油率降低 1.15 个百分点，总液收增加 1.27 个百分点；KL4 基 FCC

催化剂的转化率提高 1.97 个百分点，重油率降低 1.62 个百分点，总液收增加 1.54 个百分点。

表 11 催化剂的物化性质

Table 11 Physical and chemical properties of catalysts

Catalyst	Abrasion Index, w/%h-1	MAT, 800 °C/17h, w/%
Kaolinite based catalyst	1.9	57.7
KL2 based catalyst	1.8	58.8
KL4 based catalyst	1.7	59.5

w/%h-1: Average percent wear per hour; MAT: microactivity index=100-100W₁(1-G)/W, W₁ is a liquid product, g; W is the oil intake, g; G is the gasoline mass fraction in the liquid product, %; 800 °C/17h: The catalyst samples were aged for 17 h at 800 °C with 100% water vapor.

表 12 固定流化床产品分布表

Table 12 Fixed fluidized bed product distribution table

Catalyst	Composition of product, w/%						Percent conversion, w/%	yield, w/%		w/%			Dynamic Activity	Coke selectivity	HTI
	Dry gas	Liquefied gas	Gasoline	Diesel oil	Heavy oil	Coke		Propylene	Butylene	Gently closed	Total liquid charge	LPG+ Gasoline			
Kaolinite based catalyst	1.79	12.50	52.44	18.69	9.43	5.15	71.88	3.81	2.83	71.13	83.63	64.94	0.50	0.072	7.78
KL2 based catalyst	1.63	12.64	53.33	18.93	8.28	5.19	72.79	3.88	2.75	72.26	84.90	65.97	0.52	0.071	8.98
KL4 based catalyst	1.67	13.03	53.80	18.34	7.81	5.35	73.85	3.94	2.82	72.14	85.17	66.83	0.53	0.072	10.55

Percent conversion=(dry gas+liquefied gas+gasoline+coke)/Raw oil(dry gas+liquefied gas+gasoline+diesel oil+ heavy oil (slurry oil)+coke)

Gently closed=gasoline yield+diesel yield; Total liquid charge=Gently closed+LPG yield

4 结论

经热酸结合改性，高岭石产生了微弱的 B 酸位和 L 酸位、比表面积由 21.4 m²/g 增至 44.6 m²/g。与原样高岭石基 FCC 催化剂相比，热酸结合改性高岭石基 FCC 催化剂的转化率提高 1.97 个百分点，重油率降低 1.62 个百分点，总液收增加 1.54 个百分点。高岭石的热酸结合改性可显著提高其作为 FCC 催化剂的性能。

参考文献:

- [1] 丁瑜洁. 炼油工业的现状与发展趋势[J]. 福建质量管理, 2017, (13): 46.
DING Yujie. Fujian Qual Manage (in Chinese), 2017, (13): 46.
- [2] 白攀峰. 直馏汽油催化裂化技术的工业应用研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2014.
BAI Panfeng. Industrial application research of catalytic cracking technology of straight-run gasoline (in Chinese, dissertation). Xi'an: Xi'an Petroleum University, 2014.
- [3] 任会姝. 重油催化裂化装置用能分析及系统优化[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2013.
REN Huishu. Energy analysis and system optimization of heavy oil

catalytic cracking unit (in Chinese, dissertation). Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2013.

- [4] 李文斌, 王晓. 我国石油税制改革探讨-基于石油安全的角度[J]. 价格理论与实践, 2010(5): 59–60.
LI Wenbin, Wang Xiao. Price Theory Pract (in Chinese), 2010(5): 59–60.
- [5] Bhattacharyya K, Gupta S S. Influence of acid activation of kaolinite and montmorillonite on adsorptive removal of Cd (II) from water [J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(11): 3734–3742.
- [6] 饶文秀, 吕国诚, 廖立兵, 等. 高岭石改性及其对催化裂化催化剂性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(6): 848–854.
RAO Wenxiu, LV Guocheng, LIAO Libing, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(6): 848–854.
- [7] 郑水林, 李杨, 许霞, 等. 温度对煤系煅烧高岭土物化性能影响的研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(4): 417–420.
ZHENG Shuilin, LI Yang, XU Xia, et al. J Chin Ceram Soc, 2003, 31(4): 417–420.
- [8] 郭丽娜. 阳离子捕收剂对煤系高岭岩的浮选规律研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
GUO Lina. Study on the flotation law of coal-based kaolinite by cationic collector (in Chinese, dissertation). Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017.
- [9] LIU C H, DENG Y Q, PANG X M, et al. Characterization of FCC catalyst containing alkaline-modified kaolin and its performance[J]. Ind Catal, 2003(11): 1008–1143.

- [10] LUSSIER R J. Acid-reacted metakaolin catalyst and catalyst support compositions[P]. US 4843052. 1989-06-27.
- [11] 王宁生, 闫伟建, 孙书红, 等. 高岭土改性及其在 FCC 催化剂中的应用[J]. 工业催化, 2007, 15(4): 14-16.
WANG Ningsheng, YAN Weijian, SUN Shuhong, et al. J Ind Cata (in Chinese), 2007, 15(4): 14-16.
- [12] 杨柏川, 张海鹏, 李伟, 等. 酸改性高岭土再合成气一步法制备二甲醚中的应用[J]. 石油化工, 2009, 38(3): 234-239.
YANG Baichuan, ZHANG Haipeng, LI Wei, et al. Petrochem Technol (in Chinese), 2009, 38(3): 234-239.
- [13] THEOCHARIS C R, JACOB K J S, GRAY A C. Enhancement of Lewis acidity in layer aluminosilicates. Treatment with acetic acid[J]. Phys Chem Chem Phys, 1988, 84(5): 1509-1515.
- [14] RAVICHANDRAN J. Properties and catalytic activity of acid-modified montmorillonite and vermiculite[J]. Clays Clay Miner, 1997, 45(6): 854-858.
- [15] LUSSIER R J. Catalytic conversion of hydrocarbons[P]. US 2485626. 1949-10-25.
- [16] 王栋, 唐玉龙, 刘涛, 等. 改性高岭土性能的研究[J]. 工业催化, 2014, 22(2): 128-131.
WANG Dong, TANG Yulong, LIU Tao, et al. Ind catal (in Chinese), 2014, 22(2): 128-131.
- [17] 孙涛, 陈洁渝, 周春宇, 等. 煅烧高岭土的比表面积与吸油性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(5): 685-690.
SUN Tao, CHEN Jieyu, ZHOU Chunyu, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(5): 685-690.
- [18] 郑淑琴, 何理均, 姚华, 等. 采用原位技术以滤渣与高岭土制备 FCC 催化剂[J]. 中国炼油与石油化工, 2017, 19(1): 19-25.
ZHENG Shuqin, HE Lijun, YAO Hua, et al. China Pet Proc Peterchem (in Chinese). 2017, 19(1): 19-25.
- [19] VOLZONE C, ORTIGA J. SO₂ gas adsorption by modified kaolin clays: Influence of previous heating and time acid treatments [J]. J Environ Manage, 2011, 92(10): 2590-2595.
- [20] DAVIDOVITS J, SAWYER J L. Early high-strength mineral polymer[P]. US 4509985. 1985-04-09.
- [21] TIMOFEEVA M N, PANCHENKO V N, VOLCHO K P, et al. Effect of acid modification of kaolin and metakaolin on Bronsted acidity and catalytic properties in the synthesis of octahydro-2H-chromen-4-ol from vanillin and isopulegol [J]. J Mol Catal A, 2016, 414: 160-166.
- [22] 叶舒展, 周彦豪, 陈福林, 等. 高岭土表面改性研究进展[J]. 橡胶工业, 2004, 51(12): 759-765.
YE Shuzhan, ZHOU Yanhao, CHEN Fulin, et al. Rub Ind (in Chinese), 2004, 51(12): 759-765.
- [23] LEN ARDA M, STORARO L, TALON A, et al. Solid acid catalysts from clays: Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions [J]. J Colloid Interface Sci, 2007, 311(2): 537.
- [24] 刘从华, 刘育, 等. 改性高岭土性能研究: I. 酸性和催化活性[J]. 石油炼制与化工, 1999(4): 32-38.
LIU Conghua, LIU Yu, et al. Pet Proc Petrochem (in Chinese), 1999(4): 32-38.
- [25] 郑水林, 李杨, 许霞, 等. 温度对煤系煅烧高岭土物化性能影响的研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(4): 92-95.
ZHENG Shuilin, LI Yang, XU Xia, et al. J Chin Ceram Soc, 2003, 31(4): 92-95.
- [26] 孙书红, 马建泰, 庞新梅, 等. 高岭土微球合成 ZSM-5 沸石及其催化裂化性能[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(6): 757-761.
SUN Shuhong, MA Jiantai, PANG Xinmei, et al. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(6): 757-761.